

51

Int. Cl. 3:

B 01 D 53/14

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 01 B 13/02

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 27 734 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 27 734

21

Aktenzeichen:

P 29 27 734.7

22

Anmeldetag:

10. 7. 79

43

Offenlegungstag:

5. 2. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung und gegebenenfalls Wiedergewinnung von Sauerstoff aus Gasen durch Behandlung mit Phosphin-Komplexen von Mangan-II-halogeniden

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Richter, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Kummer, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Platz, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim

fester oder gelaster Zustand?

Feuchtigkeit schädlich!

DE 29 27 734 A 1

Patentanspruch

Verfahren zur Entfernung und gegebenenfalls Wiedergewinnung von Sauerstoff aus Gasen durch Behandlung der
5 Gase mit Phosphin-Komplexen der Mangan-II-Halogenide,
dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Behandlung
feuchter Gase mit den Phosphin-Komplexen diese Gase
vorher trocknet.

10

15

20

25

30

35 308/79 K1/St 05.07.1979

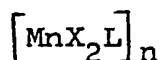
030066/0053

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/033941

Verfahren zur Entfernung und gegebenenfalls Wiedergewinnung von Sauerstoff aus Gasen durch Behandlung mit Phosphin-Komplexen von Mangan-II-halogeniden

5 Phosphin-Komplexe der Mangan-II-halogenide der Formel



- (X = Cl, Br, J; L = Phosphin) sind in der Lage, unter geeigneten Bedingungen reversibel molekularen Sauerstoff im Komplex zu binden (Lit.: Chem. and Engin. News vom 27.11.78 - Seite 19 und vom 04.12.78 - Seiten 24-26). Die Sauerstoff-Komplexe bilden sich in der Regel bei Temperaturen bis max. 50 bis 60°C und bei Sauerstoffpartialdrücken von mindestens 5 bis 100 mbar. Bei Temperaturen über 60°C und O₂-Partialdrücken unter den genannten 5 bis 100 mbar geben sie den Sauerstoff wieder ab. Die Fähigkeit zu dieser reversiblen Addition von molekularem Sauerstoff erstreckt sich bevorzugt auf Trialkyl- und Phenyldialkylphosphin-Komplexe von Mangan-II-halogeniden. Unter den Halogeniden sind vor allem die Chloride, Bromide und Jodide zu nennen. Die spezifischen Bedingungen, innerhalb der die einzelnen Komplexe den Sauerstoff aufnehmen, variieren von Komplex zu Komplex geringfügig. Je nach Einsatzzweck und den Bedingungen kann es daher

030066/0053

Zum Beispiel notwendig sein, unterschiedliche Komplexe oder auch Gemische derselben einzusetzen.

- 5 [Je nach Verwendung können die Komplexe damit im festen oder gelösten Zustand, aber auch auf festen Trägern aufgezogen, angewandt werden.]

- 10 Die genannten Phosphin-Komplexe können aufgrund ihrer Eigenschaft, Sauerstoff zu binden und gegebenenfalls reversibel wieder abzugeben, dazu eingesetzt werden, um beispielsweise Sauerstoff aus Luft abzutrennen und wiederzugewinnen, z.B. in all den Fällen bei denen man nicht auf eine Lufttrennanlage oder andere Sauerstoffquellen, wegen Platzmangels, z.B. auf Schiffen, Flugzeugen usw. zurückgreifen kann. Auch zur Entfernung von Sauerstoffspuren aus Gasen können die genannten Komplexe eingesetzt werden. Da die bei der Bindung des Sauerstoffs an Phosphin-Komplexe entstandenen Sauerstoff-Komplexe außerordentlich intensiv gefärbt sind, während die sauerstofffreien Komplexe dagegen farblos bis schwach gelb sind, können die Komplexe auch als besonders empfindliche Detektoren für Sauerstoffgehalte in Gasen eingesetzt werden.

- 25 Beim Einsatz dieser Phosphin-Komplexe der Mangan-II-halogenide hat sich jedoch herausgestellt, daß die Komplexe mehr oder minder rasch keinen Sauerstoff mehr aufnehmen können. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Komplexe zwar sehr stabil gegenüber Sauerstoff sind, daß sie aber überraschenderweise bei Einwirkung von Wasser bzw. von Feuchtigkeit, die stets in technischen Gasen vorkommen, rasch irreversibel verändert werden, wodurch ihre Fähigkeit zur Bindung von Sauerstoff verloren geht.

- 35 Erfindungsgemäß kann die Reversibilität der Sauerstoffbindung und Freisetzung bei den Phosphin-Komplexen der

030066/0053

Mangan-II-halogenide bei der Behandlung von Gasen erheblich gesteigert werden, wenn man bei der Behandlung feuchter Gase mit den Phosphin-Komplexen diese Gase vorher trocknet.

5

Durch die erfindungsgemäße Trocknung der Gase gelingt es, nicht zu hohe Anteile der eingesetzten Komplexe zur Erhaltung der Aktivität laufend austauschen bzw. aufarbeiten zu müssen.

10

Die Trocknung der Gase kann z.B. mit allen dafür geeigneten Methoden, sowohl auf physikalischem als auch auf chemischem Wege erfolgen. Vorteilhafterweise wird man bestrebt sein, möglichst billige Stoffe zu nehmen, bevorzugt solche, die reversibel das gebundene Wasser wieder abgeben. Unter diesen sind an erster Stelle Molekularsiebe zu nennen. Wichtig im Sinne der hier beschriebenen Erfindung ist, daß der Feuchtigkeitsgehalt in den eingesetzten Gasen unter Werte gesenkt wird, die eine nachhaltige Zerstörung der eingesetzten Mangankomplexe bewirken. Dieser Grenzwert, der nur eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Komplextyp besitzt, sollte üblicherweise 80 ppm nicht überschreiten.

15

20

25

30

Für die Absorption des Sauerstoffes mit den Phosphin-Komplexen von Mangan-II-halogeniden sind alle Gase bzw. Gasgemische geeignet, die keine Bestandteile enthalten, die mit den Phosphin-Komplexen reagieren, bzw. stabilere Komplexverbindungen eingehen als mit Sauerstoff. Solche Verbindungen sind beispielsweise Ammoniak, Amine oder protische Lösungsmittel, die ebenfalls vorher entfernt werden müssen.

35

030066/0053

Beispiel 1

- Jeweils 10 g einer 9 gew.-%igen Lösung des Dimethylphenylphosphin-Mangan-II-bromid-Komplexes in Tetrahydrofuran werden bei 20°C und Normaldruck mit Luft begast. Die zuerst gelblichen Lösungen werden durch die Anlagerung des Sauerstoffs an den Komplex sehr schnell intensiv gefärbt und anschließend mit Wasser bzw. Butanol versetzt.
- 10 a) Durch die Zugabe von 2 ml Wasser wird die Lösung augenblicklich entfärbt und damit der den Sauerstoff bindende Komplex zerstört. Eine erneute Bindung von molekularem Sauerstoff an diesen Komplex durch neuerliches Begasen mit Luft ist nicht mehr möglich.
- 15 b) Durch Zugabe von 60 ml Butanol wird die Lösung innerhalb von 15 Min. ebenfalls vollständig entfärbt und damit der Komplex zerstört. Auch in diesem Fall ist keine erneute Bindung von Sauerstoff mehr möglich.
- 20

Beispiel 2

- In parallelen Versuchsreihen wird jeweils eine Lösung von Tri-n-octylphosphino-Mangan-II-bromid in einem Polyäthylenglykoldiisopropyläther als Lösungsmittel hergestellt und bei 20°C und Normaldruck durch Begasen mit Luft Sauerstoff an den Mangan-Komplex angelagert. Die Lösungen färben sich dadurch intensiv blau. Durch Erwärmen auf 60°C und kurzzeitiges Begasen mit Argon wird der komplex gebundene Sauerstoff wieder freigesetzt und dadurch die Lösung wieder entfärbt. Mit dieser Versuchsanordnung wird durch mehrfaches Recyclisieren der O₂-Anlagerung und O₂-Desorption die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Trocknung der Luft nachgewiesen.
- 25
- 30
- 35

030066/0053

- 5 a) In einer Versuchsreihe, in der die verwendete Luft keiner vorherigen Trocknung unterworfen worden ist (Feuchtigkeitsgehalt: 230 ppm) ist der Komplex bereits nach 22 Recyclisierungen vollständig zerstört. Dies kann leicht daran erkannt werden, daß sich die Lösungen beim Begasen mit Luft nicht mehr färben, d.h. es wird kein Sauerstoff mehr gebunden.
- 10 b) In einer zweiten Versuchsreihe, in der die Luft zunächst über zwei mit P_2O_5 gefüllte Trockentürme und erst danach in die Lösung geleitet wird (Feuchtigkeitsgehalt: <80 ppm) sind auch nach 50 Recyclisierungen noch keine Anzeichen einer Zerstörung des Komplexes festzustellen. Dies ist leicht daran zu
- 15 erkennen, daß die Lösungen sich weiterhin beim Begasen mit Luft tiefblau färben und damit die Bindung von Sauerstoff im Komplex angezeigt wird.

20

25

30

35

030066/0053